

JP5301914

Publication number: JP5301914
Publication date: 1993-11-16
Inventor: WATANABE SHOJI
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN
Classification:
- international: C08F8/00; C08F8/00; (IPC1-7): C08F299/00; C08F8/00
- european: C08F8/00
Application number: JP19910077194 19910318
Priority number(s): JP19910077194 19910318

Report a data error here

Abstract of JP5301914

PURPOSE: To obtain a new compound having cationic polymerization activity and useful as a component of a functional block copolymer to be compounded to an adhesive, etc., to improve the water-resistance, etc., of the adhesive by reacting a polystyryl dianion with 2-iodoethyl vinyl ether.
CONSTITUTION: The objective polymer compound of formula II having a number- average molecular weight of 3,000-110,000 can be produced by reacting a polystyryl dianion of formula I n is positive integer) with 2-iodoethyl vinyl ether and adding a medium such as an alcohol to the obtained solution.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-301914

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)IntCl⁵C 0 8 F 8/00
// C 0 8 F 299/00

識別記号

M J D
M R N

庁内整理番号

7187-4J
7442-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号

特願平3-77194

(22)出願日

平成3年(1991)3月18日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 渡辺 庄司

茨城県つくば市松代4丁目412棟103号

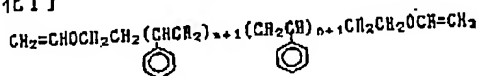
(74)指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 両末端反応性高分子化合物及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】ポリスチリルジアニオンに2-ヨードエチルピ
ニルエーテルを直接反応させて得られる

【化1】

(nは正の整数を示す。)で表される両末端反応性高
分子化合物及びその製造方法。【効果】カチオン重合能を有することから機能性ブロッ
ク共重合体用成分として利用できる。接着剤、ラッカー
などに少量混ぜることにより塗膜の強度、耐水性などを
向上させる。

Best Available Cop

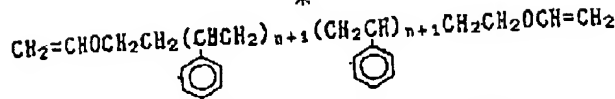
特開平5-301914

(2)

2

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕式



*〔化1〕

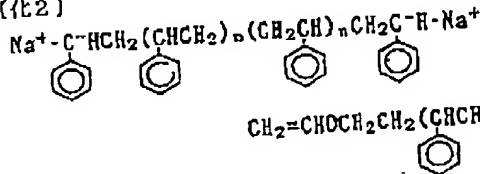
*

(nは正の整数を示す)で表される両末端反応性高分子化合物。

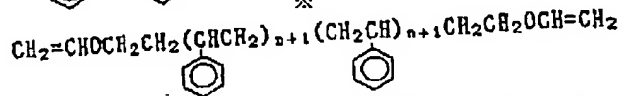
〔請求項2〕数平均分子量が3000~110000である請求項1記載の両末端反応性高分子化合物。

〔請求項3〕式

(化2)



*



(nは前記と同じ意味を示す)で表される両末端反応性高分子化合物の製造方法。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕本発明は新規な両末端反応性高分子化合物及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明はポリスチレンの両末端に容易に反応するビニロキシエチル基を有する両末端反応性高分子化合物及びその製造方法に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕これまで、ビニルエーテル基を有する単量体を重合して得られる高分子化合物は、接着剤、ラッカー及びエナメル、紙及び繊維製品、ラテックス、感光性樹脂、などを利用する産業分野において広く利用されているビニルエーテル基を有する単量体は数多く知られているが、技術の進歩に対応してより高機能性を有する単量体が一層求められている。このような要求に対処するために、2-クロルエチルビニルエーテルを出発原料として色々な機能性単量体が合成されている。しかしながら、2-クロルエチルビニルエーテルはそのクロルエチル基の反応性が低いため、これを用いた機能性単量体の合成はエステル化などのごく限られた方法だけであった。他方、近年高分子の末端に反応性のビニル基を有する化合物がマクロマーとして注目されている(R. Milovichら、米国特許第3842050号明細書、同第3842057号明細書、同第3842058号

★号明細書、同第3842059号明細書)。このものはアルキルリチウム化合物を重合開始剤としてスチレン単量体を重合末端を活性に保ったまま重合させ、この活性な末端にジフェニルエチレン、エチレンオキシドなどの化合物を反応させ、この反応性が制御された末端にクロルアルキル基を有するビニル化合物のクロルアルキル基部位を反応させることによって得られるものである。

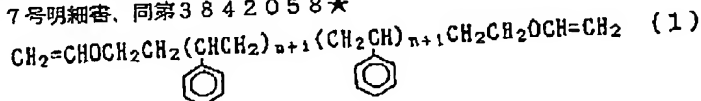
〔0003〕

〔発明が解決しようとする課題〕このように、クロルアルキル基を有するビニル化合物を反応性がきわめて高いリビングポリスチリルアニオンに反応させるには、その末端の反応性を制御する必要がある。本発明は、このような従来のポリスチレンの末端に反応性を制御しうる特定化合物を介在させたタイプとは全く異なる、該末端に直接ビニロキシエチルが導入された新規な両末端反応性高分子化合物を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕本発明者は、このような新規な両末端反応性高分子化合物を開発するために鋭意研究した結果、リビングポリスチリルアニオンの末端の反応性を制御することなく、末端反応試剤を改良することにより直接反応させることに成功し、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は

式

〔化4〕



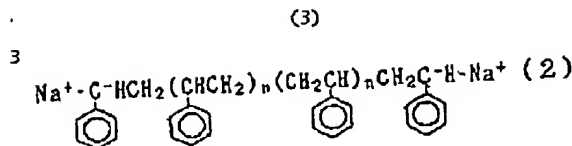
(nは正の整数を示す)で表される両末端反応性高分子化合物及び

式

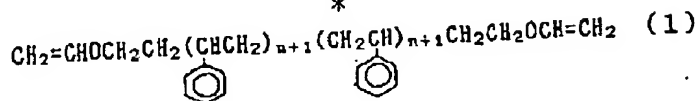
〔化5〕

Rest Available Copy

特開平5-301914



(nは正の整数)で表されるポリスチリルジアニオンに
2-ヨードエチルビニルエーテルを反応させることを特
徴とする



(nは前記と同じ意味を示す)で表される両末端反応性
高分子化合物の製造方法を提供するものである。上記式
(1)の化合物は文献未載の新規物質であり、中でも特
に数平均分子量が3000~110000であるものが
好ましい。本発明化合物は、上記式(2)のポリスチ
リルジアニオンに2-ヨードエチルビニルエーテルを反応さ
せることにより得られる。このポリスチリルジアニオン
は、スチレンを溶媒に溶解して溶液とし、これを芳香族
性化合物を溶媒に溶解した溶液にアルカリ金属を加えて
得られる重合開始剤で処理することにより得られる。こ
の処理温度は-100℃~60℃、好ましくは-80℃
~40℃の範囲が選ばれる。また、上記溶媒としては、
テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール
ジメチルエーテルなどの非プロトン性溶媒が好ましい
が、これに限定されるものではない。このようにして得
られたポリスチリルジアニオンの溶液に所定量の2-ヨ
ードエチルビニルエーテルを溶媒に溶解した溶液を加え
て反応させたのち、得られた溶液にアルコールや炭化水
素などの媒体を加えることにより、所望の高分子化合物
が沈殿物として得られる。本発明方法の好適な具体例と
しては、高真空中又は不活性ガス雰囲気中において乾燥
したスチレンのテトラヒドロフラン溶液を調整し、この
溶液を所定温度として、高真空中又は不活性ガス雰
囲気中において精製したナフタリンを乾燥したテトラヒ
ドロフランに溶解した溶液に金属ナトリウムを加えて調整
した重合開始剤溶液を不活性ガス雰囲気下に注射器など
で注加するか、あるいは高真空中にブレークシールを介し
て加える。直ちに重合開始剤溶液の色は濃緑色から赤
ピンクに変化し、速やかに重合が完了する。このように
して得た溶液に多量のメタノールなどの低級アルカノール
又はn-ヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素を加えると
所望の高分子化合物が沈殿する。得られた高分子化合物
をろ取し、乾燥する。両末端のビニル基はヨウ素滴定
により解析される。

[0004]

[実施例] 次に本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例1

ナフタリンナトリウムのテトラヒドロフラン溶液(0.
0095M)50mlを20℃に保ち、これにスチレン

2.6gを含むテトラヒドロフラン溶液10mlを加え
た。添加と同時に溶液は濃い緑色から赤ピンクに変化
し、すみやかに重合が完了した。30分後、2-ヨード
エチルビニルエーテル1.6gを含むテトラヒドロフラ
ン溶液10mlを添加すると溶液の色は赤ピンクから無
色に変化した。得られた溶液を少量のトリエチルアミン
を含むメタノール400mlに注加するとポリマーが得
られた。このポリマーをろ取し、乾燥すると2.6gの
ポリスチレンが得られた。このものについて、ゲルパー
ミエーションクロマトグラフィーから求めた分子量分布
は1.3であり、蒸気圧浸透圧法により測定した数平均
分子量は約3000であった。両末端のビニル基をヨウ
素滴定により解析したところ高分子両末端に導入された
ビニル基は100%であった。

実施例2

ナフタリンナトリウムのテトラヒドロフラン溶液(0.
0045M)10mlを-78℃に冷却した10mlの
テトラヒドロフラン溶媒に加え10分間攪拌した。この
溶液を-78℃に保ち、これにスチレン3.5gを含む
テトラヒドロフラン溶液15mlを加えた。添加と同時
に溶液は濃い緑色から赤ピンクに変化し、すみやかに重
合が完了した。30分後、2-ヨードエチルビニルエー
テル1.8gを含むテトラヒドロフラン溶液10mlを
添加すると溶液の色は赤ピンクから無色に変化した。得
られた溶液を少量のアンモニヤを含むメタノール500
mlに注加するとポリマーが得られた。このポリマーを
ろ取し、乾燥すると定量的にポリスチレンが得られた。
このものについて、ゲルパーミエーションクロマトグラ
フィーから求めた分子量分布は1.3であり、蒸気圧浸
透圧法により測定した数平均分子量は約4000であ
った。両末端のビニル基をヨウ素滴定により解析したと
ころ高分子両末端にビニル基が定量的に導入されたこと
が確認された。

実施例3

ナフタリンナトリウムのテトラヒドロフラン溶液(0.
0043M)6.7mlを-78℃に冷却したテトラヒ
ドロフラン30mlに加え、15分間攪拌した。この溶
液を-78℃に保ち、これにスチレン6.6gを含むテ
トラヒドロフラン溶液40mlを加えた。30分後、2

(4)

特開平5-301914

5

ーヨードエチルビニルエーテル1.8gを含むテトラヒドロフラン溶液10mlを添加すると溶液の色は赤ピンクから無色に変化した。得られた溶液を少量のアンモニアを含むメタノール800mlに注加するとポリマーが得られた。このポリマーをろ取し、乾燥すると定量的にポリスチレンが得られた。このものについて、ゲルパーミューションクロマトグラフィーから求めた分子量分布は1.3であり、蒸気圧浸透圧法により測定した数平均分子量は約110000であった。

6

【発明の効果】本発明の両末端反応性高分子化合物は、カチオン重合能を有することから機能性ブロック共重合体用成分として利用でき、また接着剤、ラッカー及びエナメル、ラテックス、感光性樹脂、などに少量混ぜることにより塗膜強度や耐水性などの性能を向上させ、また紙及び繊維製品用処理剤などを利用する産業分野に好適に用いられることはもちろん、薬剤の徐放用材料、高分子作用素子、感熱性高分子などの合成原料としても好適である。

Rest Available Copy

(11)Publication number : 05-301914
(43)Date of publication of application : 16.11.1993

(72)Inventor: WATANABE SHOJI

$$\text{Na}^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_n(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_m\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}^+$$
$$\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2)_{4+1}(\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5))_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$$

Best Available Copy

* NOTICES *

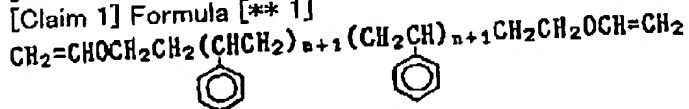
JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

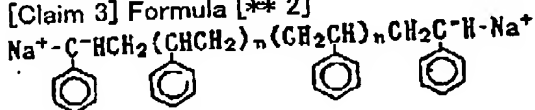
[Claim 1] Formula [** 1]



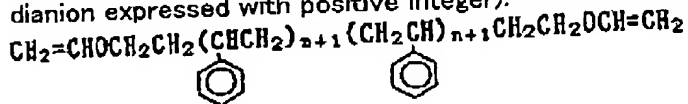
It is the both-ends reactive polymer compound expressed with (n shows a positive integer).

[Claim 2] The both-ends reactive polymer compound according to claim 1 whose number average molecular weight is 3000-110000.

[Claim 3] Formula [** 2]



(n is a formula [** 3] characterized by making 2-iodine ethyl vinyl ether react to the poly styryl dianion expressed with positive integer).



It is the manufacture approach of a both-ends reactive polymer compound expressed with (n shows the same semantics as the above).

[Translation done.]

Rest Available Copy

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original or exactly.
2. ~~~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a new both-ends reactive polymer compound and its manufacture approach. If it says in more detail, this invention relates to the both-ends reactive polymer compound which has the BUREOKISHI ethyl group which reacts to the both ends of polystyrene easily, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many monomers which have the vinyl ether radical for which the high molecular compound obtained by carrying out the polymerization of the monomer which has a vinyl ether radical until now is widely used in the industrial field using adhesives, lacquer and an enamel, paper and textile, a latex, a photopolymer, etc. are known, the monomer which has high efficiency more corresponding to an advance of a technique is called for further. In order to cope with such a demand, functional monomers various as a styrenic raw material are compounded in 2-KURORU ethyl vinyl ether. However, since 2-KURORU ethyl vinyl ether had the low reactivity of the Krol ethyl group, composition of the functional monomer using this was only approaches restricted very much, such as a esterification. On the other hand, the compound which has a reactive vinyl group at the end of a giant molecule in recent years attracts attention as macromer (R. Mikovich et al., a U.S. Pat. No. 5842050 specification, a 5842050 specification, a 5842050 specification). It is obtained by this thing's making an allyl lithium compound a polymerization initiator, and carrying out the polymerization of the styrene monomer, maintaining a polymerization end at activity, making compounds, such as diphenylmethane and ethylene oxide, react to this activity end, and making the KURORU ethyl group part of the vinyl compound which has the Krol ethyl group react to the end by which this reactivity was controlled.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, in order to make the vinyl compound which has the Krol ethyl group react to a living poly styryl anion with very high reactivity, it is necessary to control the reactivity of the end. This invention is made for the purpose of offering a completely different new both-ends reactive polymer compound from the type between which the specific compound which can control reactivity at the end of such conventional polystyrene was made to be placed with which direct BUREOKISHI ethyl was introduced into this end.

[Means for Solving the Problem] Without controlling the reactivity of the end of a living poly styryl anion, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to develop such a new both-ends reactive polymer compound, by improving an end reaction agent, this invention person succeeds in carrying out a direct reaction, and come to make this invention. That is this invention is a formula [n=4].

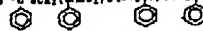
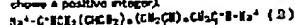


It is the both-ends reactive polymer compound and formula [n=5] which are expressed with (n

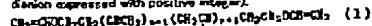
http://www4.lod.ncip.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cj0

2006/07/28

choose a positive integer).



(n is a formula [n=6] characterized by making 2-iodine ethyl vinyl ether react to the poly styryl anion expressed with positive integer).



The manufacture approach of a both-ends reactive polymer compound expressed with (n shows the same meanings as the above) is offered. The compound of the above-mentioned formula (1) is the new matter of reference non-patent, and that (n=2) whose number average molecular weight is 3000-110000 also especially in inside is desirable. This invention compound is obtained by making 2-iodine ethyl vinyl ether react to the poly styryl anion of the above-mentioned formula (2). This poly styryl anion dissolves styrene in a solvent, considers as a solution, and is obtained by processing alkali metal by the polymerization initiator added and obtained in the solution which dissolved the aromaticity compound for this in the solvent. As for this processing temperature, -100 degrees C - the 60 degrees C of the range of -80 degrees C - 40 degrees C are chosen preferably. Moreover, as the above-mentioned solvent, although aprotic solvents, such as a tetrahydrofuran, dioxane, and ethylene glycol wood ether, are desirable, it is not limited to this. Thus, after making the solution which dissolved 2-iodine ethyl vinyl ether of the specified quantity in the solvent add and react to the solution of the obtained poly styryl anion, a desired high molecular compound is obtained as a solution by adding more, such as alcohol and a hydrocarbon, to the obtained solution. As a suitable example of this invention approach, effect the tetrahydrofuran solution of styrene dried in the high vacuum or the inert gas ambient atmosphere, and this solution is made into predetermined temperature. The polymerization initiator solution which added and adjusted metallic sodium to the solution which dissolved in the tetrahydrofuran which dried the naphthalene refined in the high vacuum or the inert gas ambient atmosphere is poured into the bottom of an inert gas ambient atmosphere with a syringe etc. or it adds through Buro-Cushy-PU into a high vacuum, immediately, the color of a polymerization initiator solution changes from dark green to red pink, and a polymerization completes it promptly. Thus, if saturated aliphatic hydrocarbon, such as low-grade kerosene, such as a lot of methanol, or n-hexane, is added to the obtained solution, a desired high molecular compound will precipitate. The obtained high molecular compound is +~(ed) and it dries. The vinyl group of both ends is analyzed by the iodometry.

[0004]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail.

50ml (0.0095M) of tetrahydrofuran solutions of example 1 naphthalene sodium was kept at 20 degrees C, and 10ml of tetrahydrofuran solutions which contain styrene 2.6g in this was added. The solution changed from deep green to addition and coincidence at red pink. The polymerization was completed you to be Sumiya. Addition of 10ml of tetrahydrofuran solutions containing 2-iodine ethyl-vinyl-ether 3.6g changed the color of a solution from red pink to colorlessness after 30 minutes. The polymer was obtained when the obtained solution was poured into methanol 400ml containing little triethylamine. When this polymer was +~(ed) and it dried, 2.6g polystyrene was obtained. The molecular weight distribution searched for from gel permeation chromatography about this thing were 1.3, and the number average molecular weight measured by vapor pressure osmometry was about 3000. When the vinyl group of both ends was analyzed by the iodometry, the vinyl group introduced into giant-molecule both ends was 100%. In addition to the 10ml tetrahydrofuran solvent cooled at -78 degrees C, 10ml (0.0045M) of tetrahydrofuran solutions of example 2 naphthalene sodium was stirred for 10 minutes. This solution was kept at -78 degrees C, and 15ml of tetrahydrofuran solutions which contain styrene 3.5g in this was added. The solution changed from deep green to addition and coincidence at red

http://www4.lod.ncip.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cj0

2006/07/28

JP.05-301814A [DETAILED DESCRIPTION]

3/3

pink, and the polymerization was completed you to be Sumiya. Addition of 10ml of tetrahydrofuran solutions containing 2-iodine ethyl-vinyl-ether 3.6g changed the color of a solution from red pink to colorlessness after 30 minutes. The polymer was obtained when the obtained solution was poured into methanol 600ml containing little ammonia. When this polymer was +~(ed) and it dried, polystyrene was obtained quantitatively. The molecular weight distribution searched for from gel permeation chromatography about this thing were 1.3, and the number average molecular weight measured by vapor pressure osmometry was about 4000. When the vinyl group of both ends was analyzed by the iodometry, it was checked that the vinyl group had been quantitatively introduced into giant-molecule both ends. 40ml of tetrahydrofuran solutions which stirred 0.7ml (0.0043M) of tetrahydrofuran solutions of example 3 naphthalene sodium for 15 minutes in addition to tetrahydrofuran 30ml cooled at -78 degrees C and which keep this solution at -78 degrees C, and contain styrene 8.6g in this was added. Addition of 10ml of tetrahydrofuran solutions containing 2-iodine ethyl-vinyl-ether 3.6g changed the color of a solution from red pink to colorlessness after 30 minutes. The polymer was obtained when the obtained solution was poured into methanol 800ml containing little ammonia. When the polymer was +~(ed) and it dried, polystyrene was obtained quantitatively. The molecular weight distribution searched for from gel permeation chromatography about this thing were 1.3, and the number average molecular weight measured by vapor pressure osmometry was about 11000.

[Effect of the Invention] As the component for functionally block copolymers since the both-ends reactive polymer compound of this invention has cationic polymerization ability - it can use - moreover, adhesives, lacquer and an enamel, a latex, a photopolymer, etc. - little ~~~~ - it is suitable also as synthetic powder, such as a charge of pyroclastic release material of drugs, a macromolecular operator child, and a thermosensitive macromolecule, as well as be use suitable for the industrial field which engine performance, such as paint film reinforcement and a water resisting property, is raise by things, and uses the processing agent for paper and textiles etc.

[Translation done]

Rest Available Copy